

T/JP 03/08964

#2

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

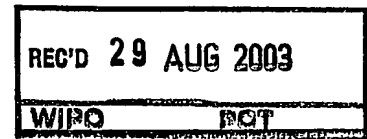
15.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月15日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-205627  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-205627]



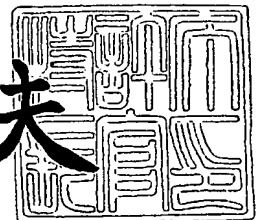
出願人 株式会社日立国際電気  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 20210106

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 板谷 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 堀井 貞義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 浅井 優幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目 1 4 番 2 0 号 株式会社日立  
国際電気内

【氏名】 佐野 敦

【特許出願人】

【識別番号】 000001122

【氏名又は名称】 株式会社日立国際電気

【代理人】

【識別番号】 100090136

【弁理士】

【氏名又は名称】 油井 透

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100091362

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿仁屋 節雄

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105256

【弁理士】

【氏名又は名称】 清野 仁

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013653

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法及び基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機液体原料を気化したガスを用いて基板上に導電性の金属膜を形成する半導体装置の製造方法であって、基板に対して有機液体原料を気化したガスを供給する原料ガス供給工程と、

その後にプラズマにより励起したガスを供給して成膜させる励起ガス供給工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項 2】

前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返すことを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 3】

前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを 1 回または複数回繰り返すことにより膜を形成する工程を初期成膜工程とし、この初期成膜工程と、

その後に有機液体原料を気化したガスとプラズマにより励起しない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスとを同時に供給して熱 CVD 法により膜を形成する本成膜工程とを有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】

成膜後に、膜中の不純物除去のための改質処理工程を行うことなくアニール工程を行うことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】

基板を処理する処理室と、

処理室内の基板を加熱するヒータと、

処理室内に導電性の金属膜を形成するための有機液体原料を気化したガスを供給する原料ガス供給口と、

プラズマによりガスを励起する励起手段と、

前記励起手段によりプラズマにより励起したガスを処理室内に供給する励起ガス供給口と、

処理室内を排気する排気口と、

前記ヒータにより加熱された基板に対して前記原料ガス供給口から有機液体原料を気化したガスを供給しつつ前記排気口から排気した後、前記励起ガス供給口からプラズマにより励起したガスを基板上に供給しつつ前記排気口から排気するよう制御する制御手段と

を有することを特徴とする基板処理装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、基板上に導電性の金属膜を形成するための半導体装置の製造方法及び半導体製造装置に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

DRAMのキャパシタについては微細化に伴う蓄積電荷容量を確保するために、容量絶縁膜の高誘電率化、及び下部電極または上部電極の金属化の研究が活発化している。これらの材料としては、高い誘電率を持つ $Ta_2O_5$ 、BST（ $(Ba, Sr)TiO_3$ ）、PZT（ $(Pb, Zr)TiO_3$ ）が容量絶縁膜として、また酸化されにくい、または酸化しても導電性を示すRu、Pt、Irの貴金属、あるいはそれらの酸化物が電極としてそれぞれ候補にのぼっている。容量電極形状は、高い蓄積電荷容量を確保するために、高アスペクト比のシンリンダ型が主流となっているため、バリアメタル膜であるTiN、TaN等を含めた上記の全ての膜が段差被覆性に優れている必要がある。膜の形成方法としては、従来のスパッタリング法から段差被覆性に優れている熱CVD法へと移行しており、この熱CVD法では、有機金属液体原料と酸素含有ガスまたは窒素含有ガスの反応が利用されている。

##### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

一般に、有機液体原料を気化したガスを用いて導電性の金属膜を熱CVD法により成膜する場合、段差被覆性をより優れたものとするためには、製造プロセスの低温化が避けられない。しかし、低温化により有機液体原料中の炭素や酸素が不純物として金属膜中に多く残り、電気特性が劣化する。また、結晶化等のために行なう後工程の熱処理（アニール）により、上記不純物がガス脱離して膜はがれが生じることがある。さらには、Ru系原料をはじめとした幾つかの有機液体原料についてはインキュベーションタイムが増大するという報告があり、生産性が劣るといった問題がある。また、既存の基板処理装置で、優れた特性をもつ導電性の金属膜を製造するには、作業が容易でなかった。

#### 【0004】

本発明の課題は、上述した従来技術の問題点を解消して、特性に優れ、生産性の高い半導体装置の製造方法、及び作業が容易で特性に優れた導電性の金属膜を成膜することが可能な基板処理装置を提供することにある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

第1の発明は、有機液体原料を気化したガスを用いて基板上に導電性の金属膜を形成する半導体装置の製造方法であって、基板に対して有機液体原料を気化したガスを供給する原料ガス供給工程と、その後にプラズマにより励起したガスを供給して成膜させる励起ガス供給工程とを有する半導体装置の製造方法である。ここで、導電性の金属膜には導電性の金属酸化膜も含まれる。基板に対して有機液体原料を気化したガスを供給した後、プラズマにより励起したガスを供給すると、有機液体原料気化ガスと反応して導電性の金属膜が形成できる。この金属膜は、プロセス温度を低温化しても、膜中に不純物として取り込まれる有機液体原料中の元素がプラズマ励起ガスの作用によって低減し、電気特性が劣化しないので、成膜後の改質処理を必要としない。また、成膜後アニールしても不純物に起因する膜はがれも生じがたい。また、原料ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを供給し、完全な表面反応により膜を形成するので、インキュベーションタイムが発生しないため、生産性に優れる。さらに、段差被覆性に優れた金属膜を形成することができる。したがって、特性に優れ、生産性の高い導電性の金属膜を形

成できる。

#### 【0006】

第2の発明は、第1の発明において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返すことを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガス工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返すので、原子層の制御が可能となり所定の膜厚の金属膜を容易に形成できる。また、プラズマ励起ガスを供給する毎に、膜中の不純物を除去できるので、成膜後改質処理を行なう必要がなく、処理が容易である。また、最初から最後まで原料ガスの供給とプラズマ励起ガスの供給を繰り返すことにより導電性の金属膜を形成しているので、膜全体にわたって不純物を有効かつ均一に除去した均質な導電性金属膜を形成できる。

#### 【0007】

第3の発明は、第1または第2の発明において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを1回または複数回繰り返すことにより膜を形成する工程を初期成膜工程とし、この初期成膜工程と、その後に有機液体原料を気化したガスとプラズマにより励起しない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスとを同時に供給して熱CVD法により膜を形成する本成膜工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここで酸素含有ガスには酸素も含まれる。また、窒素含有ガスには窒素も含まれる。熱CVD法による本成膜工程でインキュベーションタイムが発生する場合においても、初期成膜工程を、第1または第2の発明を用いて実施することにより、下地膜が形成され、インキュベーションタイムは発生しない。また熱CVD法を用いて本成膜工程を行うので、最初から最後まで原料ガスの供給とプラズマ励起ガスの供給を繰り返すことにより導電性の金属膜を形成する場合に比べて、成膜速度を向上でき、生産性をより向上できる。

#### 【0008】

第4の発明は、第1ないし第3の発明において、成膜後に、膜中の不純物除去のための改質処理工程を行うことなくアニール工程を行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。改質処理を行なうことなくアニールが行えるので、生産性を一層高めることができる。なお、初期成膜工程と本成膜工程とからなる第3の発明においても、初期成膜工程で形成される膜については、改質処理を行な

う必要がないので、熱CVD法により形成した本成膜について改質処理を必要とする場合であっても、生産性を高めることができる。また、熱CVD法により形成した本成膜について改質処理を必要としない場合には、初期成膜工程と同じ方法のみで成膜する場合に比べて、生産性をより高めることができる。

#### 【0009】

第5の発明は、基板を処理する処理室と、処理室内の基板を加熱するヒータと、処理室内に導電性の金属膜を形成するための有機液体原料を気化したガスを供給する原料ガス供給口と、プラズマによりガスを励起する励起手段と、前記励起手段によりプラズマにより励起したガスを処理室内に供給する励起ガス供給口と、処理室内を排気する排気口と、前記ヒータにより加熱された基板に対して前記原料ガス供給口から有機液体原料を気化したガスを供給しつつ前記排気口から排気した後、前記励起ガス供給口からプラズマにより励起したガスを基板上に供給しつつ前記排気口から排気するよう制御する制御手段とを有することを特徴とする基板処理装置である。基板に対して有機液体原料気化ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを基板上に供給するよう制御する制御手段を有する基板処理装置を使用して、導電性金属膜を成膜するようにすれば、前記第1の発明の半導体装置の製造方法を自動化することができるので、作業は一層容易になる。なお、さらに有機液体原料気化ガスの供給とプラズマ励起ガスの供給を複数回繰り返すよう制御する制御手段を備えれば、第2の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。さらに原料ガスの供給と励起ガスの供給とを1回または複数回繰り返す初期成膜後、熱CVD法による本成膜を行なうよう制御する制御手段を備えれば、第3の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。さらに、成膜後、改質処理を行なうことなくアニールを行なうよう制御する制御手段を備えれば、第4の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。

#### 【0010】

第6の発明は、第2の発明において、膜厚が20～50nmとなるよう成膜させることを特徴とする半導体装置の製造方法である。膜厚が20～50nmとなるよう成膜させると、電極に好適な導電性の金属膜が得られる。膜厚が20nmより薄いと電極機能が低下したり、強度が保てなくなったりするため、好ましく



ない。また 50 nm より厚くなると微細化が阻害されたりするため、好ましくない。

#### 【0011】

第7の発明は、第3の発明において、初期成膜工程では、膜厚が 5～15 nm の膜を成膜し、本成膜工程では、膜厚が 20～40 nm の膜を成膜することを特徴とする半導体装置の製造方法である。初期成膜工程では、膜厚が 5～15 nm の膜を成膜すると、安定した界面膜を生産性よく形成できるのでよい。5 nm よりも薄いと安定した界面膜が形成できず、15 nm よりも厚いと生産性が落ちる。また、本成膜工程では、膜厚が 20～40 nm の膜を成膜すると、トータルで機械的強度をもつ所望の厚さが生産性よく形成されるのでよい。20 nm よりも薄いと強度が保てず、40 nm よりも厚いと生産性が低下する。

#### 【0012】

第8の発明は、第1の発明ないし第4の発明において、前記励起ガス供給工程では、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスをプラズマにより励起して供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。励起ガス供給工程で、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスをプラズマにより励起して供給すると、膜中不純物の少ない導電性の金属酸化膜、または金属窒化膜が形成できる。

#### 【0013】

第9の発明は、第1の発明ないし第4の発明において、前記励起ガス供給工程では、 $O_2$ 、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $Ar$ 、 $Kr$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ 、 $NH_3$ からなる群から選択される少なくとも一種類のガスをプラズマにより励起して供給することを特徴とする半導体装置の製造方法である。酸化剤として通常酸素 $O_2$ を供給するが、基板に供給した有機原料に対して、酸素 $O_2$ の他に、上述した酸素含有ガス $N_2O$ 、 $NO$ 、不活性ガス $Ar$ 、 $Kr$ 、水素 $H_2$ 、窒素 $N_2$ または窒素含有ガス $NH_3$ をプラズマにより励起して供給しても、原料の分解を促進し、成膜反応を進行させることができる。

#### 【0014】

第10の発明は、第1の発明ないし第4の発明において、前記原料ガス供給工程では、基板に対して有機液体原料を気化したガスを供給して基板上に原料を吸

着させ、励起ガス供給工程では、基板に対してプラズマにより励起したガスを供給して基板上に吸着した原料と反応させて膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法である。原料ガス供給工程では、有機液体原料を気化したガスのみ基板に供給することにより反応が抑制された状態で基板上に原料が吸着される。ここで励起ガス供給工程でプラズマ励起ガスを供給すると、基板上に吸着した原料が分解して、分解した原料とプラズマ励起ガスとが反応して膜が形成される。この膜形成段階においては基板表面に原料が吸着した状態で反応する表面反応となり、インキュベーションタイムは発生しないので、生産性に優れる。また、プラズマにより励起したガス種は反応性が高く、有機液体原料中に不純物として含まれる炭素、酸素、窒素等の元素と結合し、ガス化することにより膜中不純物を低減できる。したがって、励起ガス供給工程により形成される膜は改質処理が不要となり、成膜後のアニールによっても膜がはがれることがない。

#### 【0015】

第11の発明は、第1の発明ないし第4の発明において、前記原料ガス供給工程と励起ガス供給工程の間に、または前記原料ガス供給工程後および励起ガス供給工程後に、ガス置換を行う工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここで置換するガスは非反応性ガスがよい。また、ガス置換には真空引きも含まれる。原料ガス供給工程と励起ガス供給工程の間に、または原料ガス供給工程後および励起ガス供給工程後に、ガス置換を行う工程を有すると、雰囲気中に有機液体原料気化ガスとプラズマ励起ガスとが同時に存在しないようにすることができるので、パーティクルの発生を防止できる。また、ガス置換の際、非反応性ガス例えば $N_2$ を用いると、基板上への有機液体原料気化ガスの吸着量が均一になる。

#### 【0016】

第12の発明は、第3の発明ないし第4の発明において、前記初期成膜工程と本成膜工程とを同一処理室で行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。前記初期成膜工程と本成膜工程とを同一処理室で行うと、初期成膜と本成膜とを連続的に行なうことができ、生産性が一層向上する。

#### 【0017】

第13の発明は、第3の発明ないし第4の発明において、前記初期成膜工程と熱CVD法による本成膜工程とを同一温度で行うことを特徴とする半導体装置の製造方法である。ここで、初期成膜工程と熱CVD法による本成膜工程とを同一温度で行うには、熱CVD法による成膜が可能な温度で初期成膜を行なうとよい。初期成膜工程と本成膜工程とを同一温度で行うと、初期成膜工程から本成膜工程へ移行する際に、時間を要する基板昇温操作が不要となり、生産性を大幅に向上することができる。特に、同一処理室内で行うと製造コストを低減できる。

#### 【0018】

第14の発明は、第1の発明ないし第13の発明において、前記導電性の金属膜とは、容量電極またはバリアメタルであることを特徴とする。導電性の金属膜を、容量電極または、拡散防止用のバリアメタルに適用すると、段差被覆性に優れた高アスペクト比をもつシリンダ型の電極を実現できる。

#### 【0019】

第15の発明は、第1の発明ないし第14の発明において、前記導電性の金属膜とは、Ru膜、RuO<sub>2</sub>膜、Pt膜、Ir膜、IrO<sub>2</sub>膜、TiN膜、TaN膜のいずれかであることを特徴とする。導電性の金属膜を上記のような貴金属またはその酸化物、あるいはTiやTaの窒化物で構成すると、次世代のMIM (Metal Insulator Metal) 構造のキャパシタが形成でき、DRAMの蓄積電荷容量を確保できる。特に、導電性金属膜が容量電極の場合には、低抵抗の容量電極が得られてDRAMの微細化にともなう蓄積電荷容量を確保できる。

#### 【0020】

第16の発明は、第1の発明ないし第15の発明において、前記原料ガス供給工程で供給する有機液体原料は、Ru (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ビスエチルシクロペンタジエニルテニウム：以下、Ru (EtCp)<sub>2</sub>と略す)、Ru (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) (7-メチルテノセン)、Ru [CH<sub>3</sub>COCHCO (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (トリス2,4オクタンジオナトルテニウム)、Ru (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) ((CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) (2,4ジメチルペンタジエニルエチルシクロペンタジエニルテニウム)、Ru (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)、のいずれかであり、前記導電性の金属膜とは、Ru膜またはRuO<sub>2</sub>膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。基板上に吸着した原料ガスをプラズマ励起ガスにより分解できれば

、前述した酸素 $O_2$ 、酸素含有ガス $N_2O$ 、窒素 $N_2$ 、窒素含有ガス $NO$ 、水素 $H_2$ 、不活性ガス $Ar$ 、 $Kr$ ガスを用いることができる。

#### 【0021】

第17の発明は、第1の発明ないし第15の発明において、前記原料ガス供給工程で供給する有機原料は、 $Ti[(OCH(CH_3)_2)_4]$ 、 $Ti(OCH_2CH_3)_4$ 、 $Ti[N(CH_3)_2]_4$ 、 $Ti[N(CH_3CH_2)_2]_4$ 、のいずれかであり、前記導電性の金属膜とは、 $TiN$ 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。基板上に吸着した原料ガスをプラズマ励起ガスにより分解できれば、 $NH_3$ 、 $Ar$ 、 $Kr$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ ガスを用いることができる。

#### 【0022】

第18の発明は、第1の発明ないし第15の発明において、前記原料ガス供給工程で供給する有機原料は、 $Ta(C_2H_5O)_5$ であり、前記導電性の金属膜とは、 $TaN$ 膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。基板上に吸着した原料ガスをプラズマ励起ガスにより分解できれば、 $NH_3$ 、 $Ar$ 、 $Kr$ 、 $H_2$ 、 $N_2$ ガスを用いることができる。

#### 【0023】

第19の発明は、第16の発明において、原料ガス供給工程および励起ガス供給工程は、温度 $250\sim 350^\circ C$ 、圧力 $0.1\sim$ 数 $Torr$ で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法である。 $250\sim 350^\circ C$ という低い温度で、しかも圧力 $0.1\sim$ 数 $Torr$ という低い圧力で成膜するので、段差被覆性に優れ所望の膜質特性が得られる。

#### 【0024】

第20の発明は、第16の発明において、初期成膜工程及び本成膜工程は、温度 $250\sim 350^\circ C$ で行われることを特徴とする半導体装置の製造方法である。温度 $250\sim 350^\circ C$ は、熱 $CVD$ 法による成膜が可能な温度であるから、この温度と同一温度で初期成膜工程を行なうと、初期成膜と本成膜とを同一温度で行わせることが容易になり、膜の電気的特性及び生産性を大幅に向上することができる。

#### 【0025】

第21の発明は、第5の基板処理装置の発明において、第6の発明ないし第20の発明に記載の方法を行うよう制御する制御手段を有することを特徴とする基板処理装置である。そのような制御を行なう制御手段を備えれば、前述した第6の発明ないし第20の発明の半導体装置の製造方法を容易に実施できる。

#### 【0026】

次に、上述した本発明の半導体装置の製造方法を、原料ガス供給とプラズマ励起ガス供給とを繰り返す第1の方法と、原料ガス供給とプラズマ励起ガス供給とを1回または複数回繰り返す初期成膜後に、熱CVD法による本成膜を行なう第2の方法とに分けて具体的に説明する。

#### 【0027】

第1の方法では、最初から最後まで原料ガスの供給と励起ガスの供給とを繰り返すことにより金属膜を成膜する。

#### 【0028】

①まず、有機液体原料例えばRu(EtCp)<sub>2</sub>を気化器で気化させ、キャリアガスと共に処理室内の基板上に供給する。ここで原料ガスが段差被覆性良く基板表面に吸着する。

②次に、処理室内に残留している有機液体原料気化ガスをN<sub>2</sub>ガスのような不活性ガスによりパージするか、または排気管を介して真空引きにより排気してガス置換する。これにより気相の原料ガスが排気され、基板表面の反応が主体となる。

③その後、プラズマにより励起された酸素などのプラズマ励起ガスを供給する。ここで基板表面に吸着している原料と励起した酸素などのガスとが反応し、基板の表面において膜が形成される。

④さらに、処理室内に残留している酸素などのガスをN<sub>2</sub>ガスのような不活性ガスによりパージするか、または真空引きによりガス置換する。

#### 【0029】

成膜に際し、最初から最後まで上記①～④のステップを繰り返すことにより段階的に膜が形成される。このときの基板温度は250～350℃、圧力は0.1～数十Torr、ガス供給時間を数分以内とするのが一般的である。

## 【0030】

次に第2の方法では、初期成膜工程を上記した第1の方法で実施し、その後に行なう本成膜工程ではプラズマ化させない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスなどのガスと、 $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ などの有機液体原料気化ガスとを同時に供給して、公知の熱CVD法により膜を形成する。このときの基板温度は $250\sim 350^\circ\text{C}$ 、圧力は $0.1\sim$ 数十Torr、ガス供給時間を $1\sim 5$ 分以内とするのが一般的である。この第2の方法では、第1の方法を初期成膜のみに、すなわち、基板上界面層のみの形成に適用している。

## 【0031】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を説明する。

## 【0032】

図5は本発明方法を実施するための基板処理装置として利用可能な枚葉型熱CVD装置の構成例を示す概略図である。枚葉型熱CVD装置は、シリコンウエーハなどの基板上に導電性の金属膜を形成する処理室5を備える。処理室5の側部開口にゲート弁2が設けられ、搬送ロボット（図示せず）を用いてゲート弁2を介して基板1を処理室内外に搬送できるようになっている。処理室5の内部に基板1を支持するサセプタ31が設けられる。サセプタ31は、基板1を加熱するヒータを内蔵するヒータユニット4上に一体的に設けられる。ヒータユニット4は、昇降装置（図示せず）によって処理室5内を昇降自在に設けられ、必要に応じて回転自在にも設けられる。ヒータユニット4は、基板搬送時は実線で示す位置に下降して、突上げピン3がサセプタ31表面より突出して基板1を支持できるようになっている。また、成膜時は点線で示す位置まで上昇して突上げピン3がサセプタ表面より没入してサセプタ31が基板1を支持するようになっている。ヒータユニット4は温度制御手段17によって制御されてサセプタ31上の基板1を所定の温度に加熱する。

## 【0033】

処理室5の上部にシャワーヘッド32が設けられる。シャワーヘッド32は、これに供給されるガスを拡散させる拡散板7と、拡散されたガスを分散するバッ

ファ空間 33 と、多数の孔を有してガスを処理室 5 内へシャワー状に噴射するシャワープレート 8 とから構成される。処理室 5 の下部に処理室 5 を排気する排気口としての排気管 9 が連結されている。排気管 9 に設けた排気配管コンダクタンス制御部 18 を制御装置 60 で制御することによって処理室 5 の圧力を調整する。

#### 【0034】

上記シャワーヘッド 32 にガスを供給するための 2 系統の配管が連結される。一方の系統は金属膜の原料ガスを供給する原料ガス管 40 であり、他方の系統は原料の分解を促すプラズマ励起ガスを供給するプラズマ励起ガス管 50 である。原料ガス管 40 は、有機液体原料を気化したガスである  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  ガスを供給する気化ガス管 41、窒素ガスを供給する不活性ガス管 42、酸素ガスを供給する原料分解ガス管 43 の 3 本の配管が一本化されて構成され、各配管に流れるガスをシャワーヘッド 32 に供給できるようになっている。3 本の配管 41 ~ 43 にはそれぞれ開閉バルブ 6、10、16 が設けられる。上記  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  ガスは、有機液体原料である  $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$  を図示しない気化器で気化させて生成する。なお、上記原料ガス管 40 とシャワーヘッド 32 とから原料ガス供給口が構成される。また、プラズマ励起ガス管 50 とシャワーヘッド 32 とから励起ガス供給口が構成される。

#### 【0035】

プラズマ励起ガス管 50 は、リモートプラズマ励起手段としてのプラズマ発生器 11 に連結されて、プラズマ発生器 11 で生成されたプラズマ励起ガスをシャワーヘッド 32 に供給する。プラズマ発生器 11 には、キャリアガスとしてのアルゴンを供給するキャリアガス管 51 と、原料分解ガス管 43 から分岐された分岐管 52 とが接続されて、分岐管 52 から供給される酸素ガスをプラズマにより励起し、キャリアガス管 51 からプラズマ発生器 11 に供給されるアルゴンによりプラズマの活性を促す。プラズマ励起ガス管 50 のバルブ 14 の上流にはプラズマ発生器 11 からプラズマ励起ガスを逃がすバイパス管 53、下流には窒素  $\text{N}_2$  ガスを供給して原料ガスの逆流を防止するための不活性ガス管 54 が分岐して設けられる。励起ガス管 50、バイパス管 53、不活性ガス管 54 にはそれぞれ

開閉バルブ 14、12、13 が設けられる。なお、プラズマ励起ガス管 50 にプラズマ励起ガスを逃がすバイパス管 53 を設けたように、気化ガス管 41 のバルブ 6 の上流に図示しない気化器からの Ru (Et Cp)<sub>2</sub> ガスを逃がすバイパス管を設けてもよい。

#### 【0036】

前記開閉バルブ 6、10、16 及び 12～14 は、制御手段 60 によって開閉制御される。また、上述した 4 本の配管 41～43、及び 51 には、流量制御器 (MFC) 22、21、20、及び 19 が設けられ、各配管 41～43、及び 51 を流れるガス流量を制御する。この制御は前述した制御手段 60 によって行なう。

#### 【0037】

上述したような構成の枚葉型熱 CVD 装置を用いて、導電性金属膜を形成する半導体装置の製造方法について Ru 膜を例に説明する。ここでは、有機液体原料を気化したガスとして Ru (Et Cp)<sub>2</sub> ガス、プラズマにより励起されるガス、及びプラズマにより励起されないガスとして酸素を用いる場合について、2 つの実施の形態を説明する。

#### 【0038】

図 1 は原料ガス供給とプラズマ励起酸素供給の 1 回または複数回の繰り返して成膜する第 1 の実施の形態によるフローチャートを示す。

#### 【0039】

図 5 において、シリコン基板 1 は搬送ロボット (図示せず) により、ゲート弁 2 を通して処理室 5 内に搬入されて、下降時のヒータユニット 4 から突出している突き上げピン 3 上に載置される。ヒータユニット 4 を昇降装置 (図示せず) により定められた成膜位置まで上昇させて、基板 1 を突き上げピン 3 からサセプタ 31 上に移載する。温度制御手段 17 によってヒータユニット 4 を制御してサセプタ 31 を介して基板 1 を一定時間加熱し、基板温度を 250～350℃に保持させる。また、制御装置 60 によって排気配管コンダクタンス制御部 18 を制御して、処理室 5 内を排気管 9 から排気して処理室内の圧力値を 0.1～数十 Torr に安定させる。この段階でバルブ 6、12、14、および 16 は、制御装置 6



0の制御により全て閉としてある。また、バルブ10、13は開とし処理室5内には、常にN<sub>2</sub>を供給しつつ、排気した状態としておく。圧力を安定させた後、気化ガス管41のバルブ6を開として、気化ガス管41からシャワーヘッド32を通して処理室5内に原料ガスであるRu(EtCp)<sub>2</sub>ガス（以下、単にRu原料ガス又は原料ガスともいう）を供給しつつ排気配管9から排気して、基板1上に原料ガスを吸着させる（ステップ101）。このステップが原料ガス供給工程を構成する。

#### 【0040】

次に、気化ガス管41のバルブ6を閉として真空引きを所定の時間行なうか、または、不活性ガス管42のバルブ10を開として窒素N<sub>2</sub>パージにより処理室5内のガス置換を所定の時間行って、Ru(EtCp)<sub>2</sub>ガスを追い出す（ステップ102）。このステップがガス置換工程を構成する。

#### 【0041】

この真空引きまたはガス置換の間、キャリアガス管51及び分岐管52からそれぞれアルゴン及び酸素をプラズマ発生器11に供給して、酸素をプラズマにより励起する。励起した酸素はバイパス管53のバルブ12を開とすることにより、処理室5をバイパスするようバイパス管53を介して排気しておく。このようにガス置換の間に、プラズマ励起酸素をバイパス管53から排気しておく、プラズマ励起酸素供給時に、バルブ12、14を切替えるだけで直ちにプラズマ励起酸素を基板上に供給できるので、スループットを向上させることができる。また、ガス置換の間、不活性ガス管54のバルブ13を開として窒素N<sub>2</sub>ガスをシャワーヘッド32に供給することにより、Ru(EtCp)<sub>2</sub>ガスが、プラズマ励起ガス管50に逆流（逆拡散）しプラズマ励起ガス管50内に付着したり、プラズマ励起ガス管50内で残留した酸素と反応して成膜を起こすのを防止する。なお、気化ガス管41のバルブ6の上流にRu(EtCp)<sub>2</sub>ガスを逃がすバイパス管を設けた場合にも、後述するガス置換（ステップ104）の間に、バイパス管を介して排気しておく、原料ガス供給時にガス流れを切替えるだけで直ちに原料ガスを供給できるので、スループットを向上させることができる。

#### 【0042】

続いてバイパス管 53 のバルブ 12、不活性ガス管 54 のバルブ 13 をともに閉とし、プラズマ励起ガス管 50 のバルブ 14 を開とし、プラズマ発生器 11 により励起されたプラズマ励起酸素をシャワーヘッド 32 を介して処理室 5 内の基板に供給して Ru 膜を形成する（ステップ 103）。すなわち、反応性の高いプラズマ励起酸素を、基板上に吸着させた原料ガスと反応させることにより、Ru 膜を成膜する。このステップが励起ガス供給工程を構成する。なおこのとき、前述したステップ 102 のガス置換で、真空引きをおこなったときは不活性ガス管 42 のバルブ 10 を開として、また窒素 N<sub>2</sub> パージによりガス置換をおこなったときはバルブ 10 は開にしたままとして、不活性ガス管 42 から窒素ガスをシャワーヘッド 32 に供給することにより、プラズマ励起酸素が原料ガス配管 40 に逆流（逆拡散）し原料ガス配管 40 内で Ru (Et Cp)<sub>2</sub> ガスと反応して成膜を起こすのを防止する。

#### 【0043】

次に不活性ガス管 42 のバルブ 10、プラズマ励起ガス管 50 のバルブ 14 を閉として処理室 5 内の真空引きを所定の時間行なうか、または不活性ガス管のバルブ 10 を開として N<sub>2</sub> パージにより処理室 5 内のガス置換を所定の時間行ってプラズマ励起酸素を追い出す（ステップ 104）。このステップがガス置換工程を構成する。

#### 【0044】

原料ガス供給工程及び励起ガス供給工程を含む上記のステップ 101～104 からなるサイクルを繰り返して（ステップ 105）、所望膜厚の Ru 膜を形成する。サイクル数は 1 回または複数回（n）である。サイクルを繰り返して形成する膜厚は 20～50 nm である。

#### 【0045】

なお、枚葉型熱 CVD 装置が稼動している間は、処理室 5 内には常に窒素ガス等の不活性ガスを供給しておくといよい。基板搬送時、基板昇温時、基板昇温後の加熱時はもちろん、有機液体原料気化ガス供給時、プラズマ励起酸素供給時も、常に不活性ガスを流し続ける。そのために、基板搬送前からバルブ 10 またはバルブ 13 のいずれかを開き、不活性ガス管 42 または 54 のいずれかの配管より

処理室5内へ不活性ガスを常時供給するようにするとよい。これにより処理室5内を常時不活性ガスによるパージ状態とすることができ、パーティクルや金属汚染物質の基板への付着や、排気管9に付着した原料ガスの処理室5への逆拡散や、図示しない真空ポンプからのオイルの処理室内への逆拡散を防ぐことができる。

#### 【0046】

図2は、上述した第1実施の形態の[原料ガス供給→ガス置換→プラズマ励起酸素供給→ガス置換]サイクルを繰り返しているタイミングチャートを示す。(a)は基板昇温特性を示し、横軸は時間、縦軸は温度を示す。(b)はRu原料ガス供給タイミング、(c)はN<sub>2</sub>ガス供給タイミング、(d)はプラズマ励起酸素供給タイミングをそれぞれ示し、横軸は時間、縦軸は供給量(任意単位)を示している。本実施形態では、Ru原料ガス供給のタイミングは、基板温度が成膜温度である250～350℃に昇温した後とする。このタイミングでRu原料ガスを流した後、不活性ガスN<sub>2</sub>を流してRu原料ガスを処理室5からパージし、パージ後プラズマ励起酸素を流し、その後再び不活性ガスN<sub>2</sub>を流してプラズマ励起酸素をパージするサイクルを繰り返す。1サイクルの処理時間は数分である。なお、基板温度を成膜温度まで上昇させる基板昇温中に、Ru原料ガスの供給を開始し、基板昇温中にサイクル処理を開始するようにしてもよい。

#### 【0047】

なお、各工程における基板温度、処理室内圧力、アルゴン流量、酸素流量、窒素流量及びRu(EtCp)<sub>2</sub>流量は、それぞれヒータユニット4、排気配管コンダクタンス制御部18、流量制御器19～22を、温度制御手段17及び制御装置60により制御することによって所望の成膜条件となるよう調整する。成膜工程が完了すると、ヒータユニット4を昇降装置(図示せず)により成膜位置から搬送位置に下降させ、下降過程で基板1をサセプタ31から突き上げピン3上に移載させる。基板1を搬送ロボット(図示せず)により、ゲート弁2を通して処理室5外に搬出する。

#### 【0048】

以上述べたように実施の形態では、原料ガス供給工程(ステップ101)でシ

リコン基板に対してRu有機液体原料を気化したガスを供給した後、励起ガス供給工程（ステップ103）でプラズマにより励起した酸素を供給することにより、基板表面上に吸着した有機液体原料気化ガスと反応させて導電性の金属膜であるRu膜を形成するものである。

#### 【0049】

原料ガス供給工程では、Ru有機液体原料を気化したガスを基板1に供給することにより基板上に原料が吸着される。励起ガス供給工程ではプラズマ励起酸素を供給すると、基板1上に吸着した原料が分解されて、分解されたRu原料とプラズマ励起酸素とが反応して膜が形成される。この膜形成段階においては基板表面に原料が吸着した状態で反応する表面反応となり、インキュベーションタイムは発生しないで膜形成が進行する。したがって、金属膜を有する半導体装置の生産性を向上できる。また、段差被覆性が良い。

#### 【0050】

また、Ru膜を形成するに際して、段差被覆性向上のために250～350℃とプロセス温度を低温化させるが、低温化してもプラズマにより励起した酸素は反応性が高いので、有機液体原料中に不純物として含まれる炭素C、酸素O<sub>2</sub>、水素H<sub>2</sub>等の元素と結合し、これらをガス化することにより膜中不純物を除去することができる。すなわちプラズマ励起酸素は、基板に吸着した原料の分解を助ける作用の他に、膜中に取り込まれる不純物（C、H、O等）を低減する作用もある。膜中の不純物が低減するので、良好な電気特性のRu膜を得ることができる。また、不純物が低減するので、励起ガス供給工程により形成される膜は改質処理が不要となる。また、成膜後、改質処理を行なうことなく結晶化のためのアニールが行えるので、改質処理工程を省略して、生産性を高めることができる。また、成膜後のアニールによっても不純物のガス脱離に起因する膜はがれは生じがたく、密着性の良いRu膜を得ることができる。

#### 【0051】

また、原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを複数回繰り返して成膜するので、所望の膜厚（20～50nm）のRu膜を制御性よく形成できる。また、不純物除去効果のあるプラズマ励起ガスの供給を、成膜サイクルで繰り返して行な

っているので、一度に所定の膜厚の膜を形成してから改質処理を行なう場合に比べて、金属膜中全体において不純物を有効かつ均一に除去したRu膜を形成できる。

#### 【0052】

また、基板に対してRu原料ガスを供給した後、プラズマ励起酸素をシリコン基板上に供給するよう制御する制御装置60を有する枚葉型熱CVD装置を使用して導電性金属膜を成膜するので、上述した半導体装置の製造方法を自動化することができ、作業は一層容易になる。

#### 【0053】

また、原料ガス供給工程（ステップ101）と励起ガス供給工程（ステップ103）の間に、または原料ガス供給工程（ステップ101）後および励起ガス供給工程（ステップ103）後に、窒素によるガス置換を行う工程（ステップ102、104）を有すると、Ru原料ガス、プラズマ励起酸素が処理室5に残らないので、流量制御器22、20による制御により基板上へのRu原料ガス、プラズマ励起酸素の供給量を均一にすることができる。また、処理室5の雰囲気中にRu原料ガスとプラズマ励起酸素とが同時に存在しないようにすることができるので、パーティクルの発生を防止できる。また、原料ガス供給工程後のガス置換には、基板上への原料ガスの吸着量を均一にする効果もある。

#### 【0054】

また、本実施の形態によれば、金属膜材料であるRu有機原料を低温で分解させるためにプラズマ励起した酸素を用いたが、プラズマ励起酸素O<sub>2</sub>の他に、酸素含有ガスN<sub>2</sub>O、窒素N<sub>2</sub>、窒素含有ガスNO、水素H<sub>2</sub>、不活性ガスAr、Krガスをを用いても、原料の分解を促進し、成膜反応を進行させることができる。

#### 【0055】

また、実施の形態では、成膜後に、膜中の不純物（C、H、O等）除去のための改質処理（不純物脱離処理）を行う必要はないが、結晶化は行う必要はある。結晶化のためには、N<sub>2</sub>もしくは真空雰囲気において、400～800℃の温度でアニールを行う。アニール工程は、通常は成膜とは別の処理室で行う。

#### 【0056】

次に、図3のフローチャートを用いて、原料ガス供給とプラズマ励起酸素供給の1回または複数回の繰り返しと、熱CVD法との二段階で成膜する第2の実施の形態を説明する。

#### 【0057】

原料ガス供給工程（ステップ301）、ガス置換工程（ステップ302）、励起ガス供給工程（ステップ303）、及びガス置換工程（ステップ304）からなるサイクルを繰り返すことにより膜を形成する工程を初期成膜工程とする。第2実施の形態では、この初期成膜工程と、原料ガスと酸素とを同時に供給して熱CVD法を用いる本成膜工程（ステップ306）との2段階で構成する。初期成膜工程では第1の実施の形態と同じサイクルを実施して、最終膜厚の途中までの第1層を形成する（ステップ301～305）。このときの形成する第1層の膜厚は5～15nmである。サイクル数は1回または複数回（m）である。その後、同一の処理室5で、温度は初期成膜工程の温度250～350℃と同一温度とし、圧力は0.1～数十Torrに設定して連続的に本成膜工程を行なう（ステップ306）。特に本成膜工程の圧力も初期成膜工程と同一圧力に設定すると、初期成膜工程から本成膜工程に移行する際、圧力変更がないので、基板温度が変動せず、処理室5内を安定な状態を保持することができる。

#### 【0058】

この本成膜工程では、プラズマ励起ガス管50のバルブ14は閉とする。そして不活性ガス管42のバルブ10を閉とし、気化ガス管41のバルブ6を開として有機液体原料を気化したRu(EtCp)<sub>2</sub>ガスを基板1に対して供給する。同時に原料分解ガス管43のバルブ16を開として、プラズマにより励起しない酸素ガスを基板1に供給して、熱CVDによるRu成膜を残りの膜厚分20～40nmを第2層として形成し、トータル膜厚で30～50nmとなるようにする。

#### 【0059】

図4は、上述した第2実施の形態の初期成膜工程〔原料ガス供給→窒素ガス置換→プラズマ励起ガス供給→窒素ガス置換〕をmサイクル繰り返した後、本成膜工程を行なっているタイミングチャートを示す。図2と異なる点は、(b)の後

半にRu原料ガスの連続供給タイミングが加わり、この連続供給タイミングと同期してプラズマで励起しない酸素O<sub>2</sub>ガスを連続供給する酸素ガス供給タイミング(e)が追加されている点である。初期成膜工程の処理時間は30～180秒、好ましくは60秒以下である。本成膜工程の処理時間は60～300秒(1～5分)である。

#### 【0060】

以上述べたように第2の実施の形態では、本成膜工程を用いて熱CVD法により成膜を行なう前に、原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを1回または複数回繰り返す初期成膜工程を用いて成膜を行なうようにしたので、初期成膜工程においても、本成膜工程においても、インキュベーションタイムは発生しない。すなわち、初期成膜では原料吸着とプラズマ励起ガスによる反応とによる成膜(完全な表面反応)なのでインキュベーションタイムは発生しない。また、本成膜はRu膜を下地としたRu膜の成膜なのでインキュベーションタイムは発生しない。さらに、本成膜工程を熱CVD法により形成するので、最初から最後まで原料ガスの供給とプラズマ励起ガスの供給を繰り返すことにより導電性の金属膜を形成する場合に比べて、成膜速度を向上でき、生産性をより向上できる。

#### 【0061】

また、初期成膜工程と本成膜工程とを同一温度で行うと、初期成膜工程から本成膜工程へ移行する際に、時間を要する昇降温度操作が不要となり、生産性を大幅に向上することができる。また、同一処理室内で同一温度とすることにより、初期成膜と本成膜とを連続的に行うことができ、製造コストを低減できる。特に、温度250～350℃は、熱CVD法による成膜が可能な温度であるから、この温度と同一温度で初期成膜工程を行なうと、初期成膜と本成膜とを同一温度で行わせることが容易になり、Ru膜の生産性を大幅に向上することができる。

#### 【0062】

なお、熱CVD法により形成した本成膜について改質処理を必要とする場合があるが、初期成膜工程で形成される膜については、改質処理を行なう必要がないので、熱CVD法により形成した本成膜について改質処理を必要とする場合であっても、全体で生産性を高めることができる。

## 【0063】

また、上記第1及び第2の実施の形態において、初期成膜工程及び本成膜工程で共通に用いるRu有機液体原料を、Ru(EtCp)<sub>2</sub>ガスに代えて、Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(フチルテネン)、Ru[CH<sub>3</sub>COCHCO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>(トリス2,4オクタンジオキソペンタテニウム、略称: Ru(OD)<sub>3</sub>)、Ru(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)((CH<sub>3</sub>)C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(2,4ジメチルペンタジエニルエチルシクロペンタジエニルテニウム)、Ru(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)としてもよい。また、プラズマ励起酸素ガスO<sub>2</sub>に代えて、N<sub>2</sub>OやNOなどの酸素含有ガス、窒素含有ガスや、Ar、Kr、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>ガスを用いることができる。また、本成膜工程で用いるプラズマ励起しないガスは、酸素O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NOなどの酸素含有ガスを用いることができる。

## 【0064】

また、容量電極に好適なRu(EtCp)<sub>2</sub>原料に代えて、バリアメタルに好適なTi[(OCH(CH<sub>3</sub>))<sub>2</sub>]<sub>4</sub>、Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ti[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>、Ti[N(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>を用いて成膜してもよい。この場合、導電性の金属膜はTiN膜となる。さらにバリアメタルに好適なTa(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>5</sub>としてもよく、この場合、導電性の金属膜はTa<sub>2</sub>N膜となる。このようなTi系、Ta系有機金属原料を使うと、プラズマ励起だけで有機原料が分解するので、プラズマ励起ガスとしてNH<sub>3</sub>、Ar、Kr、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>ガスを用いることができる。なお、プラズマ励起しないガスにはN<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>ガスなどを用いる。この場合、得られる導電性の金属膜がTiN膜やTa<sub>2</sub>N膜であるため、拡散防止効果に優れたバリアメタルが得られる。

## 【0065】

図6は、上述した半導体装置の製造方法を用いて形成される導電性の金属膜を、キャパシタのバリアメタル、上部電極、及び下部電極に適用したDRAMの一部を示す断面図である。

## 【0066】

シリコン基板上またはシリコン基板上に形成した下地膜にゲート形成後酸化シリコンなどの絶縁体からなる層間絶縁膜100を堆積後、コンタクトホール107を開口し、そのコンタクトホール内に、基板と接続するコンタクトプラグ10



1を形成する。コンタクトプラグはポリシリコンやタングステンで構成する。さらにコンタクトホール107内のコンタクトプラグ101上部の空間を埋めるように、上述した実施の形態による製造方法によりバリアメタル102を形成する。このバリアメタル102は電極を構成する材料や酸化剤がコンタクトプラグ101に拡散するのを防ぐために形成している。

#### 【0067】

内部にコンタクトプラグ101及びバリアメタル膜102の形成されたコンタクトホール107を持つ層間絶縁膜100上に、層間絶縁膜103を堆積後、コンタクトホールを開口する。この開口したコンタクトホール内を含む層間絶縁膜103上全面に、上述した実施の形態による製造方法により下部電極104を形成する。コンタクトホールを除く層間絶縁膜103上の下部電極膜、層間絶縁膜103の表面を除去し、シリンダ形状の下部電極104を露出させる。ここで下部電極104の膜厚が20nmより薄いとシリンダの強度が保てず、シリンダが倒れたり折れたりする。また50nmより厚くなると、シリンダ内の容量絶縁膜や上部電極の形成が困難になる。したがって20～50nmがよい。下部電極104を露出後、下部電極10の上に容量絶縁膜105を所定の製造方法で形成する。その上に、上述した実施の形態による製造方法により上部電極膜106を形成する。

#### 【0068】

上述したように、導電性の金属膜を、容量電極または、拡散防止用のバリアメタルに適用すると、低抵抗で、かつ段差被覆性に優れた高アスペクト比をもつシリンダ型の電極を実現できる。したがって、DRAMの微細化にともなう蓄積電荷容量を確保できる。特に、実施形態の方法で形成されるDRAMの膜は、非導電性の金属酸化膜ではなく導電性の金属膜であり、容量電極、バリアメタルとして好適に用いられるものである。DRAM等の金属膜は用途に応じて様々な種類から適宜選択可能であるが、一般的にキャパシタの下部電極または上部電極としてはRuの他にRuO<sub>2</sub>、Pt、Ir、IrO<sub>2</sub>があり、またバリアメタルとしてはTiN、TaNがある。これらRuO<sub>2</sub>、Pt、Ir、IrO<sub>2</sub>の場合、本成膜工程で用いるプラズマにより励起しないガスは、酸素O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NOなどの酸

素含有ガスを供給する。また、TiN、TaNの場合、本成膜工程で用いるプラズマにより励起しないガスはN<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>ガスなどの窒素含有ガスを供給する。なお、導電性の金属酸化膜であるRuO<sub>2</sub>膜やIrO<sub>2</sub>膜は、Ru膜やIr膜と同様に、容量電極として使用することが考えられており、これらの導電性金属酸化膜は、Ru膜やIr膜形成時の成膜条件（酸素濃度、温度、圧力等）を変えることにより成膜できる。また、本発明の導電性の金属膜は、容量電極、バリアメタルの他に、ゲート電極などにも適用できる。

#### 【0069】

##### 【発明の効果】

本発明方法によれば、有機液体原料気化ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを供給して導電性金属膜を成膜するので、段差被覆性、密着性に優れ、生産性の高い半導体装置を製造することができる。また本発明方法によれば、初期成膜工程で有機液体原料気化ガスを供給した後、プラズマ励起ガスを供給して導電性金属膜を成膜し、その後の本成膜工程で熱CVD法を用いて成膜するので、成膜速度を向上でき、生産性をより向上できる。また、本発明装置を使用し導電性金属膜を成膜するようにすれば、作業は一層容易になり、特性に優れた金属膜を成膜することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

第1の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのフローチャート図である。

##### 【図2】

第1の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのタイミングチャート図である。

##### 【図3】

第2の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのフローチャート図である。

##### 【図4】

第2の実施の形態によるプロセス工程を説明するためのタイミングチャート図

である。

【図 5】

実施の形態による枚葉型熱 C V D 装置の一例を説明するための概略構成図である。

【図 6】

実施の形態による製造方法を用いて形成される下部電極膜、上部電極膜、バリアメタル膜を含む D R A M の一部を示す断面図である。

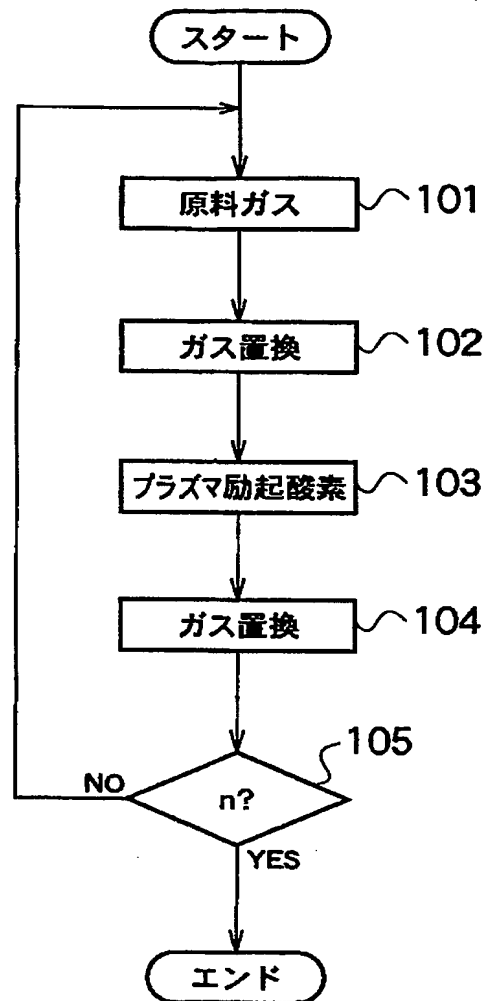
【符号の説明】

- 1     基板
- 4     ヒータユニット（ヒータ）
- 5     処理室
- 9     排気管（排気口）
- 11    プラズマ発生器（励起手段）
- 40    原料ガス管（原料ガス供給口）
- 50    プラズマ励起管（励起ガス供給口）
- 60    制御装置

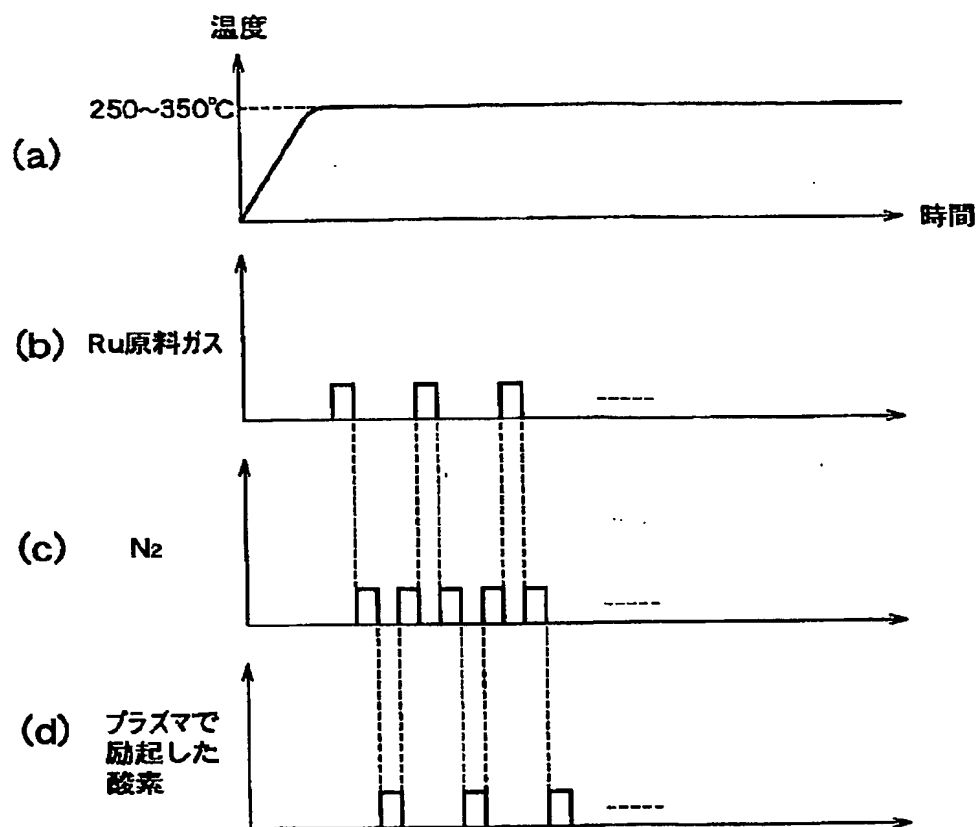
【書類名】

図面

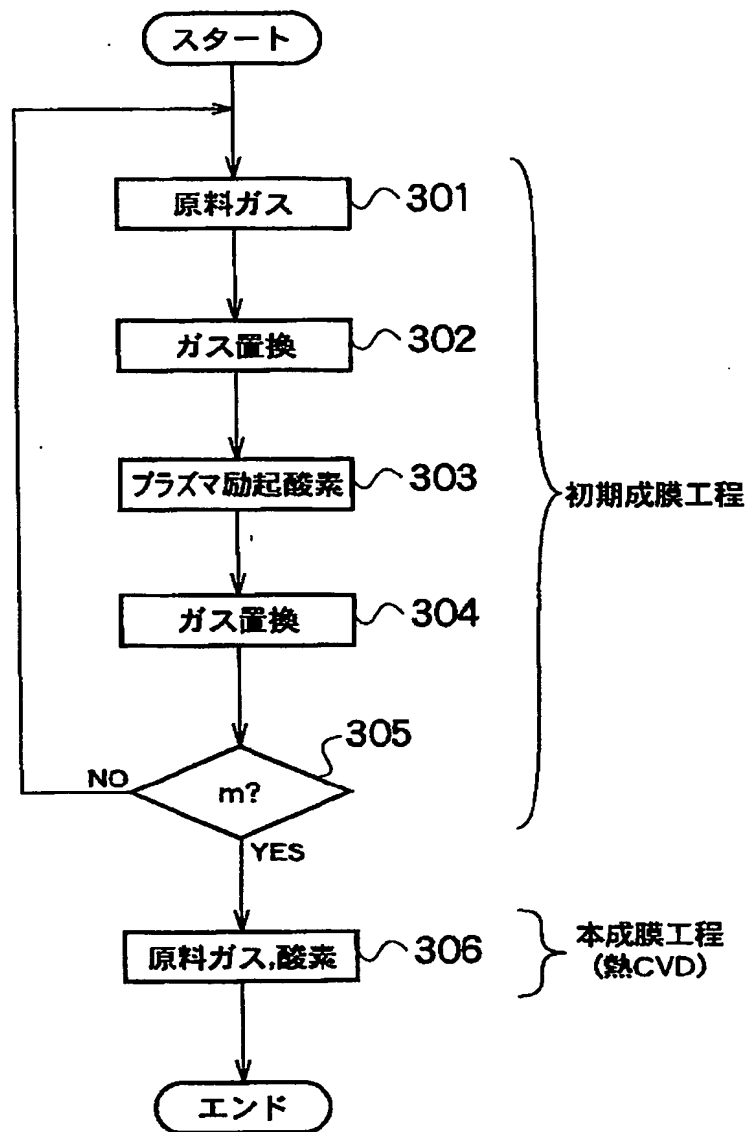
【図 1】



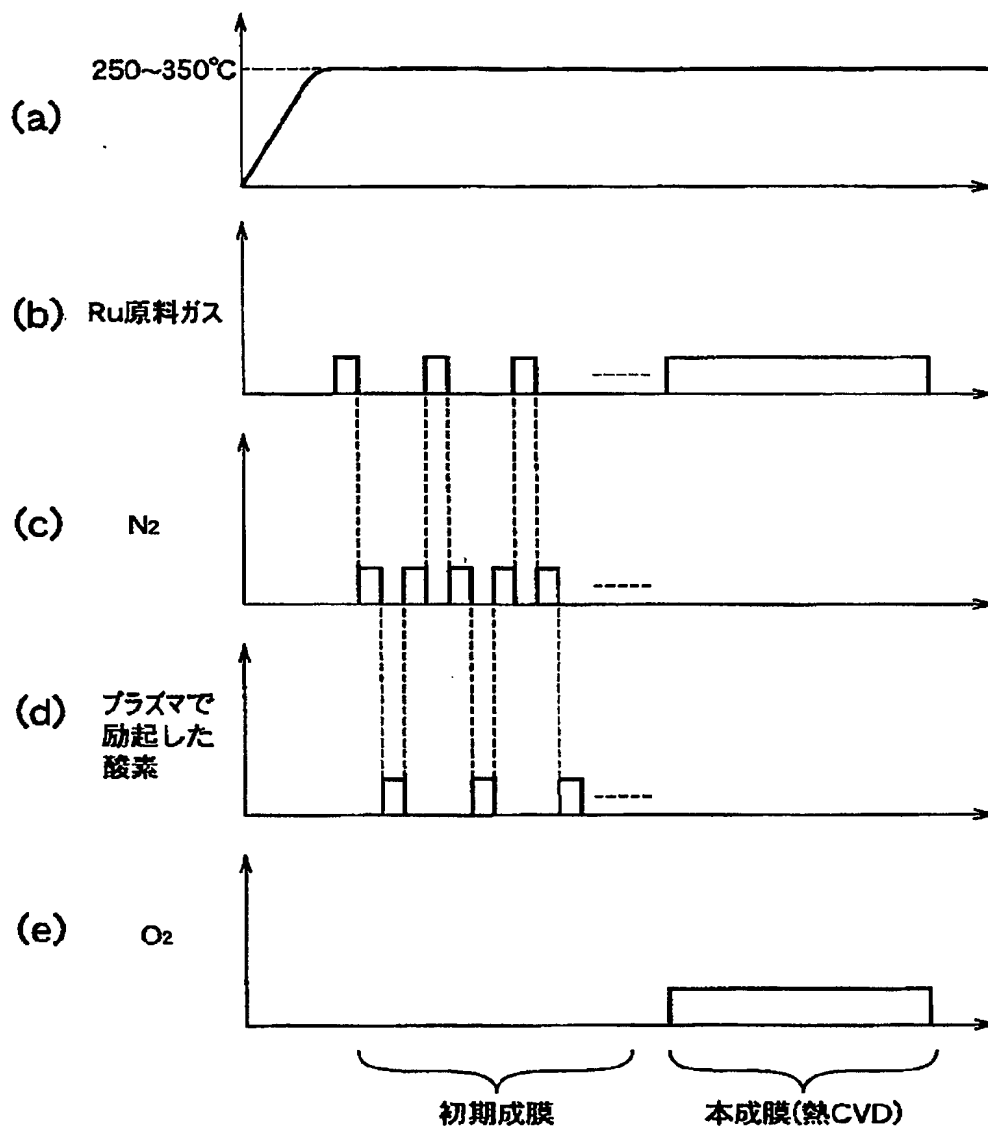
【図 2】



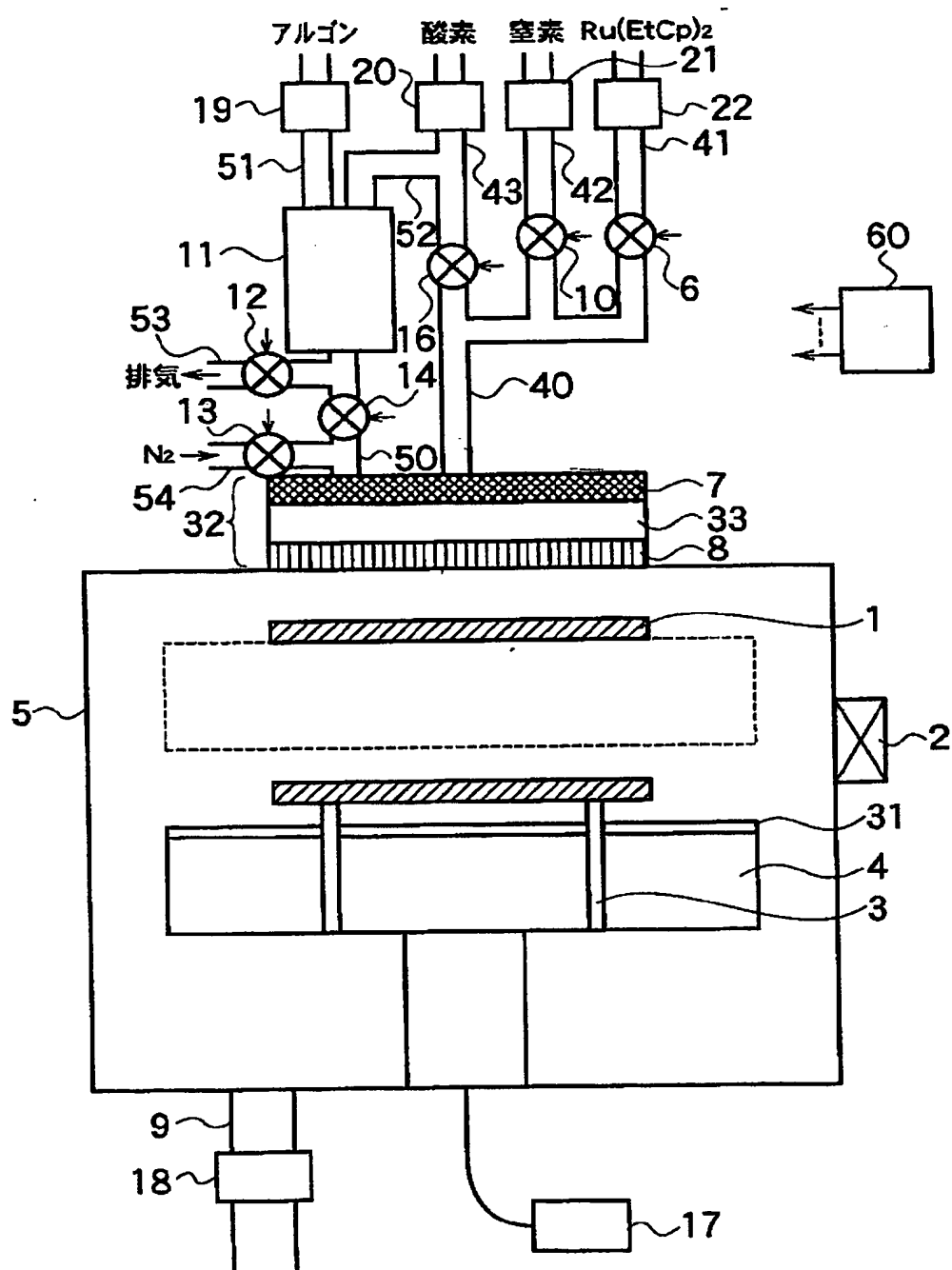
【図 3】



【図 4】

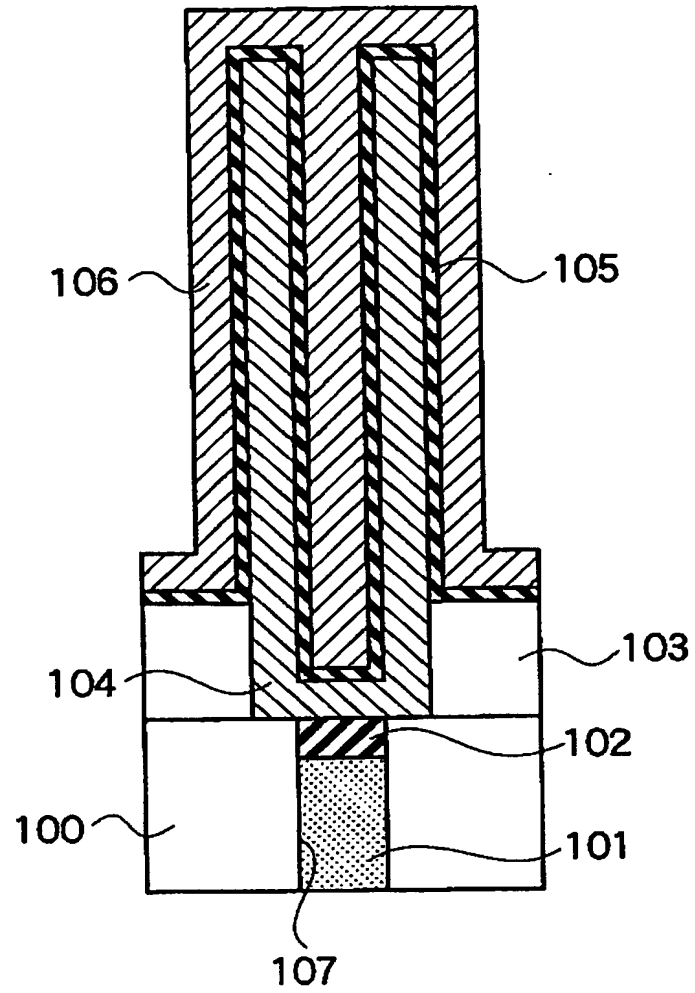


【図 5】





【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 段差被覆性、密着性に優れ、生産性の高い導電性金属膜を得る。

【解決手段】 原料ガス供給工程（ステップ101）の後に励起ガス供給工程（ステップ103）を行なって、基板上に容量電極として好適な導電性の金属膜または金属酸化膜を形成する。原料ガス供給工程では、基板に対して有機金属液体原料を気化したガスを供給して原料を基板上に吸着させる。励起ガス供給工程では、プラズマにより励起した酸素または窒素含有ガスを供給して、基板上に吸着した原料を分解させて膜を形成する。原料ガス供給工程と励起ガス供給工程とを1回または複数回繰り返すことにより膜を形成する工程を初期成膜工程とする。なお、この初期成膜工程の一段階のみで所望の膜厚を得ることができるが、その後、有機金属液体原料を気化したガスとプラズマにより励起しない酸素含有ガスまたは窒素含有ガスとを同時に供給する熱CVD法を用いる本成膜工程を行なって2段階で成膜してもよい。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-205627
受付番号	50201033680
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月15日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-205627

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001122]

1. 変更年月日 2001年 1月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中野区東中野三丁目14番20号  
氏 名 株式会社日立国際電気
2. 変更年月日 2003年 5月 6日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中野区東中野三丁目14番20号  
氏 名 株式会社日立国際電気

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**